

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-246989

(43)Date of publication of application : 14.09.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/097

G03G 9/08

G03G 9/09

(21)Application number : 09-049126

(71)Applicant : MINOLTA CO LTD

(22)Date of filing : 04.03.1997

(72)Inventor : SEKIGUCHI YOSHITAKA

SANO TETSUO

KIDO KENICHI

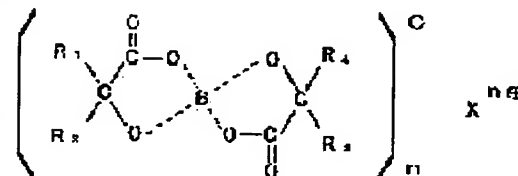
FUKUDA HIROYUKI

(54) NEGATIVELY CHARGEABLE TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negatively chargeable toner superior in charging characteristics and black color reproducibility, by using a specified charge controller.

SOLUTION: In the negatively chargeable toner formed by containing at least a binder resin and a carbon black, a charge controller is a boron- containing compound represented by the formula, in which each of R1 and R3 is an optionally substituted aryl group; each of R2 and R4 is H atom or an alkyl or optionally substituted aryl group; X is a cation; and (n) is 1 or 2. The melt viscosity curve of the toner is characterized by having an inflection point gentling in viscosity gradient in the temperature range of T1+20° C to T1+40° C measured by a flow tester, where T1 is a flow start point, and the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.03.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-246989

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
G 0 3 G 9/097		G 0 3 G 9/08	3 4 6
9/08			
9/09			3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平9-49126	(71) 出願人	000006079 ミノルタ株式会社 大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル
(22) 出願日	平成9年(1997) 3月4日	(72) 発明者	関口 良隆 大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪 国際ビル ミノルタ株式会社内
		(72) 発明者	佐野 哲夫 大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪 国際ビル ミノルタ株式会社内
		(72) 発明者	城戸 謙一 大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪 国際ビル ミノルタ株式会社内

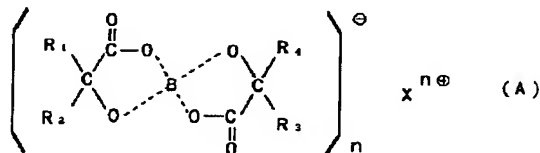
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負荷電性トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 特定の荷電制御剤を使用することにより優れた帯電特性を有するトナーを提供するとともに、上記荷電制御剤を用いた場合の諸問題を解決したトナーを提供する。

【解決手段】 少なくともバインダー樹脂、カーボンブラックおよび荷電制御剤を含有してなる負荷電性トナーにおいて、荷電制御剤が下記一般式 (A) :



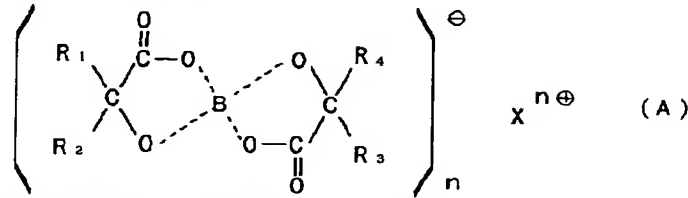
(式中、R₁ 及び R₃ はそれぞれ置換または非置換のアリール基を示し、R₂ 及び R₄ はそれぞれ水素原子、アルキル基、置換または非置換のアリール基を示し、X はカチオンを示す。n は 1 または 2 の整数を示す。) で示されるホウ素系化合物であり、フローテストによる測定で、トナーの熔融粘度曲線が流出開始温度 (T₁) に

対して T₁ + 20℃ ~ T₁ + 40℃ の温度範囲に粘度勾配が緩くなる変曲点を有している等の条件を有していること。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともバインダー樹脂、カーボンブラックおよび荷電制御剤を含有してなる負荷電性トナー



(式中、 R_1 及び R_3 はそれぞれ置換または非置換のアリール基を示し、 R_2 及び R_4 はそれぞれ水素原子、アルキル基、置換または非置換のアリール基を示し、 X はカチオンを示す。 n は1または2の整数を示す。) で示されるホウ素系化合物であり、フローテスターによる測定において、トナーの溶融粘度曲線が流出開始温度 (T_1) に対して $T_1 + 20^\circ\text{C} \sim T_1 + 40^\circ\text{C}$ の温度範囲に粘度勾配が緩くなる変曲点を有しており、変曲点の温度より低い温度領域での平均粘度勾配の絶対値が $4.0 \times 10^{-2} \sim 6.0 \times 10^{-2}$ 、変曲点の温度より高い温度領域での平均粘度勾配の絶対値が 2.0×10^{-2} 以下であり、且つ変曲点の温度と流出終了温度との温度差が 5°C 以上である負荷電性トナー。

【請求項2】 前記溶融粘度曲線において、変曲点の温度より高い温度領域のトナーの溶融粘度が 5.0×10^4 ポイズ $\sim 2.0 \times 10^5$ ポイズの範囲に存在する請求項1記載の負荷電性トナー。

【請求項3】 前記溶融粘度曲線において、変曲点の温度における溶融粘度が 7.5×10^4 ポイズ $\sim 5.0 \times 10^5$ ポイズの範囲に存在する請求項1または2記載の負荷電性トナー。

【請求項4】 前記カーボンブラックのバインダー樹脂100重量部に対する添加量が6～12重量部である請求項1記載の負荷電性トナー。

【請求項5】 前記カーボンブラックのpHが1～6である請求項1または4記載の負荷電性トナー。

【請求項6】 前記バインダー樹脂が、酸価5～50 KOHmg/gのポリエステル系樹脂である請求項1記載の負荷電性トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、静電潜像現像用トナーに関し、特にデジタル方式の画像形成装置に使用する負荷電性トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より画像形成装置として、光源からの光を原稿に照射し、その反射光を感光体に照射することにより感光体上に静電潜像を形成する複写機等のアナログ方式の画像形成装置が一般に使用されている。また、デジタル書き込みされて得られた静電潜像にトナーを含む現像剤を供給して現像を行うデジタル方式の画像

2

において、荷電制御剤が下記一般式 (A) :

【化1】

10 形成装置として、コンピューター端末の出力に使用するプリンターやイメージリーダーによって読み取った画像情報に基づいて画像形成を行うデジタル複写機、電子写真方式のファクシミリ等が実用化されている。

【0003】 デジタル方式の画像形成装置においては、光ビームを照射する等のデジタル書き込みにより負荷電性有機感光体上にドット単位で静電潜像を形成し、この潜像を負荷電性トナーにより反転現像し、得られたトナー像を記録紙等の記録媒体上に転写し、定着することにより記録画像を形成している。このようにデジタル方式に使用されるトナーにはドット再現性に優れていることが要求される。即ち、感光体上に形成された静電潜像を現像するに際してドット単位で忠実な再現性を有している必要があり、この再現性が繰り返し使用後においても低下しない特性が必要である。このような特性を満足させるためには、トナーとして帯電の立ち上がり特性に優れているとともに帯電の安定性に優れていることが要求される。即ち、二成分現像剤において、トナーは現像装置内でキャリアと混合攪拌されて摩擦帯電されるが、短い攪拌時間で速やかに所望の帯電量に到達し、それ以降は混合攪拌されても帯電量が増大しないか、あるいは若干帯電量が低下するような特性を有していることが必要となる。

【0004】 従来よりトナーの負荷電性を向上させるためにトナーに種々の負荷電制御剤を添加させる技術が知られている。しかし、負荷電制御剤はその種類毎に荷電特性が異なっており、特にトナーの負の帯電量を増大させるものが多く知られているが、単にこのような荷電制御剤を用いただけでは上述した優れた帯電の安定性は得られない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述した問題を解決することを目的とするものであり、優れた帯電特性を有しておりドット再現性に優れた負荷電性トナーを提供することを目的とするものである。

【0006】 また、本発明は上記帯電特性に優れ、且つ優れた黒色再現性を有する負荷電性トナーを提供することを目的とする。

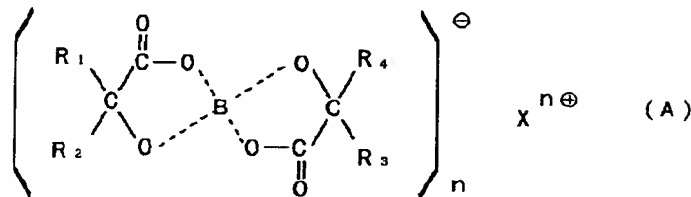
【0007】 さらに、本発明は加熱定着時にもドットのつぶれが生じにくく、加熱定着による画質低下の問題を解消した負荷電性トナーを提供することを目的とする。

50

3

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくともバインダー樹脂、カーボンブラックおよび荷電制御剤を含有してなる負荷電性トナーにおいて、荷電制御剤が下記



【0010】(式中、 R_1 及び R_3 はそれぞれ置換または非置換のアリール基を示し、 R_2 及び R_4 はそれぞれ水素原子、アルキル基、置換または非置換のアリール基を示し、 X はカチオンを示す。 n は1または2の整数を示す。)で示されるホウ素系化合物であり、フローテスターによる測定において、トナーの熔融粘度曲線が流出開始温度 (T_1) に対して $T_1 + 20^\circ\text{C} \sim T_1 + 40^\circ\text{C}$ の温度範囲に粘度勾配が緩くなる変曲点を有しており、変曲点の温度より低い温度領域での平均粘度勾配の絶対値が $4.0 \times 10^{-2} \sim 6.0 \times 10^{-2}$ 、変曲点の温度より高い温度領域での平均粘度勾配の絶対値が 2.0×10^{-2} 以下であり、且つ変曲点の温度と流出終了温度との温度差が 5°C 以上である負荷電性トナーに関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の負荷電性トナーは、帯電の立ち上がり特性並びに帯電量の安定性を向上させるため上記一般式 (A) で示されるホウ素系化合物を含有する。後述する特定のバインダー樹脂を含有したトナーに、このホウ素系化合物を含有させることにより上述した優れた効果が得られる。即ち、ホウ素系化合物を含有させる前のトナーとして負荷電性に優れており、高い負帯電量を得ることができるものを用いる。一方、このトナーは過剰に混合攪拌されると帯電量が增大してしまう特性を示すため上記ホウ素系化合物を含有させることにより上述した優れた帯電安定性の効果が得られるものと考えられる。さらに上記一般式 (A) で示されるホウ素系化合物は重金属を含有していないため安全性にも優れている。

【0012】上記一般式 (A) において、 X のカチオンとしてはリチウム、ナトリウムおよびカリウム等のアルカリ金属イオン、マグネシウムおよびカルシウム等のアルカリ土類金属イオン、水素イオン、アンモニウムイオン、イミニウムイオン、ホスホニウムイオン等が挙げられる。上記ホウ素系化合物はバインダー樹脂100重量部に対して0.5～5重量部、好ましくは1～3重量部含有させることが好ましい。含有量が0.5重量部より少ないと上述した効果が不十分となり、また5重量部より多くなるとトナーの帯電量が低下したり、2成分現像剤に用いた場合にキャリアにスペントしやすくなる。

【0013】上記ホウ素系化合物は優れた特性を有して

4

一般式 (A) :

【0009】

【化2】

いるがこの化合物は無色であるため黒色のトナーに用いた場合にはトナーの黒色度が低下するという問題が生じてしまう。例えば負荷電制御剤として常用されているクロムやコバルト等の重金属を含有するアゾ系化合物では黒色あるいはこれに近い濃色であるため、このような化合物に代えて上記ホウ素系化合物を用いた場合に黒色度低下の問題が生じる。本発明においてはこの問題を解決するために特定の熔融粘度特性を有するトナーを用いるものであり、具体的にはフローテスターによる測定において、トナーの熔融粘度曲線が流出開始温度 (T_1) に対して $T_1 + 20^\circ\text{C} \sim T_1 + 40^\circ\text{C}$ の温度範囲に粘度勾配が緩くなる変曲点を有しており、変曲点の温度より低い温度領域ではトナーの平均粘度勾配の絶対値が $4.0 \times 10^{-2} \sim 6.0 \times 10^{-2}$ であり、変曲点の温度より高い温度領域ではトナーの平均粘度勾配の絶対値が 2.0×10^{-2} 以下、好ましくは 1.5×10^{-2} 以下であり、且つ変曲点の温度と流出終了温度との温度差が 5°C 以上、好ましくは 8°C 以上であるトナーを使用する。即ち、このような熔融粘度特性を有するトナーは、変曲点の温度以上の高温領域では熔融粘度がほとんど低下しない特性を有している。このため加熱定着時に得られる定着画像の表面が適当な粗面を形成するようになり、画像の黒色度が向上する。また、このような熔融粘度特性によって、加熱加圧定着を行ってもトナーの熔融つぶれが生じにくくなり、デジタル画像形成装置のようにドットによって画像再現を行う場合に、高精細画像再現性を向上させることができる。

【0014】上述した観点並びに定着性の観点から好ましいトナーは、トナーの熔融粘度曲線において、変曲点の温度における熔融粘度が 7.5×10^4 ポイズ $\sim 5.0 \times 10^5$ ポイズ、好ましくは 7.5×10^4 ポイズ $\sim 3.0 \times 10^5$ ポイズ、より好ましくは 1.0×10^5 ポイズ $\sim 2.0 \times 10^5$ ポイズの範囲に存在し、且つ変曲点の温度より高い温度領域のトナーの熔融粘度が 5.0×10^4 ポイズ $\sim 2.0 \times 10^5$ ポイズ、好ましくは 7.5×10^4 ポイズ $\sim 1.5 \times 10^5$ ポイズの範囲に存在する熔融粘度特性を有するトナーである。

【0015】本発明において、上記熔融粘度特性は、フローテスター (CFT-500: 島津製作所社製) を用いて、ダイスの細孔 (径1mm長さ1mm)、加圧10

5

kg/cm^2 、昇温速度 3°C/min の条件下で 1cm^2 の試料を熔融流出させて測定した特性である。

【0016】本発明のトナーは、バインダー樹脂の主成分として、酸価が $5\sim 50\text{KOHmg/g}$ のポリエステル系樹脂を使用することが好ましい。このような酸価を有するポリエステル系樹脂を用いることによって、着色剤やホウ素系化合物の分散性を向上させるとともに、十分な負帯電量を有するトナーとすることができる。酸価が 5KOHmg/g より小さくなると上述した効果が小さくなり、また酸価が 50KOHmg/g より大きくなると環境変動、特に湿度変動に対するトナー帯電量の安定性が損なわれる。

【0017】本発明において、ポリエステル系樹脂としては、多価アルコール成分と多価カルボン酸成分を重縮合させることにより得られたポリエステル樹脂が使用可能である。

【0018】多価アルコール成分のうち2価アルコール成分としては、例えば、ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3, 3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンポリオキシエチレン(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

【0019】3価以上のアルコール成分としては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチルー1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0020】また、多価カルボン酸成分のうち2価のカルボン酸成分としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、イソドデシル

6

コハク酸、n-オクテニルコハク酸、イソオクテニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクチルコハク酸、これらの酸の無水物あるいは低級アルキルエステルが挙げられる。

【0021】3価以上のカルボン酸成分としては、例えば、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシルー2-メチルー2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシ)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンボール三量体酸、これらの酸の無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。

【0022】また、本発明においてはポリエステル系樹脂として、ポリエステル樹脂の原料モノマーと、ビニル系樹脂の原料モノマーと、両方の樹脂の原料モノマーと反応するモノマーとの混合物を用い、同一容器中でポリエステル樹脂を得る縮重合反応およびスチレン系樹脂を得るラジカル重合反応を並行して行わせて得られた樹脂も好適に使用可能である。なお、両方の樹脂の原料モノマーと反応するモノマーとは、換言すれば縮重合反応およびラジカル重合反応の両反応に使用し得るモノマーである。即ち縮重合反応し得るカルボキシ基とラジカル重合反応し得るビニル基を有するモノマーであり、例えばフマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。

【0023】ポリエステル樹脂の原料モノマーとしては上述した多価アルコール成分および多価カルボン酸成分が挙げられる。

【0024】またビニル系樹脂の原料モノマーとしては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-クロルスチレン等のスチレンまたはスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン系不飽和モノオレフィン類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-ペンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸3-(メチル)ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、ア

7

クリル酸t-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸3-(メチル)ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル等のアクリル酸アルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリロニトリル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルメチルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルおよびビニルイソブチルエーテル等が挙げられる。ビニル系樹脂の原料モノマーを重合させる際の重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルパレロニトリル、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、イソプロピルパーオキシカーボネート、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化化合物系重合開始剤等が挙げられる。

【0025】本発明においては、上述したポリエステル系樹脂を単独であるいは複数使用することができる。なお、樹脂の酸価は、10mgの試料をトルエン50mlに溶解し、0.1%のプロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用いて、予め標定されたN/10水酸化カリウム/アルコール溶液で滴定し、N/10水酸化カリウム/アルコール溶液の消費量から算出した値である。

【0026】本発明においては、着色剤としてカーボンブラックを使用し、カーボンブラックをバインダー樹脂100重量部に対する含有量が6~12重量部、好ましくは7~10重量部の範囲で使用する。含有量が6重量部より少ない場合には上記熔融粘度特性を有するトナーであっても黒色度が不足し、12重量部より多くなるとトナーの帯電量が低下してしまいトナーかぶりやこぼれの問題が生じ易くなってしまふ。カーボンブラックとしては安全性の観点から平均1次粒径が40nm以下のものを使用し、好ましくは10~40nm、より好ましくは15~35nmのものを使用することが望ましい。

【0027】なお、バインダー樹脂として上述したポリエステル系樹脂を使用する場合には分散性を向上させるためにpHが1~6の酸性のカーボンブラックを使用することが好ましい。

【0028】さらに、本発明のトナーには耐オフセット性等の特性を向上させるためにワックスを含有させてもよい。このようなワックスとしてはポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナバワックス、ライスワックス、サゾールワックス、モンタン系エステルワ

8

ックス、フィッシャートロブシュワックス等を挙げることができる。このようにトナーにワックスを含有させる場合は、その含有量をバインダー樹脂100重量部に対して0.5~5重量部とすることがフィルミング等の問題を生じることなく添加による効果を得る上で好ましい。

【0029】なお、耐オフセット性向上の観点からはポリプロピレンワックスを含有させることが好ましく、またスミア性(自動原稿送り時あるいは両面複写時に片面に既に画像が形成された用紙の紙送りの際にローラで画像が擦られて画像ににじみや汚れ等の画質低下を起こす現象)を向上させる観点からはポリエチレンワックスを含有させることが好ましい。上述した観点から特に好ましいポリプロピレンワックスは160℃における熔融粘度が50~300cps、軟化点が130~160℃および酸価が1~20KOHmg/gであるポリプロピレンワックスであり、また特に好ましいポリエチレンワックスは、160℃における熔融粘度が1000~8000cpsおよび軟化点が130~150℃であるポリエチレンワックスである。即ち、上記熔融粘度、軟化点および酸価を有するポリプロピレンワックスは上記バインダー樹脂に対する分散性が優れており、遊離ワックスによる問題を生じることなく耐オフセット性の向上を達成することができる。また、上記熔融粘度および軟化点を有するポリエチレンワックスも上記バインダー樹脂に対する分散性が優れており、遊離ワックスによる問題を生じることなく定着画像表面の摩擦係数を低減させてスミア性の向上を達成することができる。なお、ワックスの熔融粘度はブルックフィールド型粘度計により測定した。

【0030】本発明のトナーには、必要に応じて磁性粉等を添加するようにしてもよい。磁性粉としては、例えば、フェライト、マグネタイト、鉄等の公知の磁性体の微粒子が使用可能であり、トナー飛散防止等の観点で添加してもよいが、その添加量はバインダー樹脂100重量部に対して0.5~10重量部、好ましくは0.5~8重量部、より好ましくは1~5重量部である。添加量が10重量部を越えるとトナーに対する現像剤担持体(マグネットローラ内蔵)の磁氣的拘束力が強くなって現像性が低下する。

【0031】さらに、本発明のトナーは、その表面に無機微粒子を外添処理してもよい。無機微粒子の外添処理は、トナーと無機微粒子とを機械的に混合処理することにより行うことができる。無機微粒子としては、シリカ微粒子、二酸化チタン微粒子、アルミナ微粒子、フッ化マグネシウム微粒子、炭化ケイ素微粒子、炭化ホウ素微粒子、炭化チタン微粒子、炭化ジルコニウム微粒子、窒化ホウ素微粒子、窒化チタン微粒子、窒化ジルコニウム微粒子、マグネタイト微粒子、二硫化モリブデン微粒子、チタン酸バリウム微粒子、チタン酸ストロンチウム

9

微粒子、ステアリン酸アルミニウム微粒子、ステアリン酸マグネシウム微粒子、ステアリン酸亜鉛微粒子等を単独であるいは2種以上組み合わせ使用できる。好ましくはシリカ微粒子と二酸化チタン微粒子とを併用して外添処理したものである。無機微粒子の添加量は、トナーに対して0.05~2重量%、好ましくは0.1~1重量%である。このような添加量で使用するにより、現像剤の環境安定性を損なうことなく流動性を向上させることができる。また、無機微粒子としては環境安定性向上の観点から疎水化処理されているものを使用することが好ましく、疎水化処理剤としてはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、高級脂肪酸、シリコーンオイル等が使用できる。上述した無機微粒子としてBET比表面積が80~180m²/gであるものを使用することが好ましい。このようなBET比表面積を有する無機微粒子を使用することにより、流動性が低下する平均粒径5~9μm程度の小粒径トナーに対して、200m²/g以上の無機微粒子を使用する場合に較べて、環境安定性を損なうことなく添加量を増加させることができ流動性を向上させることができる。また、単に流動性の向上のみならず、感光体表面に形成されたトナー像を記録紙等の記録媒体上に転写する際の転写性を向上させることができ、ドット再現性を向上させることができる。

【0032】また、本発明のトナーは、キャリアとともに使用する2成分現像剤、あるいはキャリアを使用しない1成分現像剤として使用することができる。2成分現像剤に用いるキャリアとしては、従来より公知のものが使用可能である

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明するがこれに限定されるものではない。

【0034】(ポリエステル系樹脂L1の製造例) 温度計、攪拌器、流下式コンデンサーおよび窒素導入管を取り付けたガラス製4つ口フラスコに、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、イソドデセニル無水コハク酸、テレフタル酸およびフマル酸を重量比82:77:16:32:30に調整して重合開始剤であるジブチル錫オキサイドとともに入れた。これをマントルヒーター中で窒素雰囲気下にて、220℃で攪拌しつつ反応させた。得られたポリエステル系樹脂L1の軟化点は110℃、ガラス転移点は60℃、酸価は17.5KOHmg/gであった。

【0035】(ポリエステル樹脂L2の製造例) 温度計、攪拌器、流下式コンデンサーおよび窒素導入管を取り付けたガラス製4つ口フラスコに、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-

10

ービス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、テレフタル酸および無水1,2,4-ベンゼントリカルボン酸を重量比73:30:45:3に調整して重合開始剤であるジブチル錫オキサイドとともに入れた。これをマントルヒーター中で窒素雰囲気下にて、220℃で攪拌しつつ反応させた。得られたポリエステル系樹脂L2の軟化点は111.5℃、ガラス転移点は70℃、酸価は19.3KOHmg/gであった。

【0036】(ポリエステル系樹脂H1の製造例) スチレンおよび2-エチルヘキシルアクリレートを重量比17:3.2に調整し、重合開始剤であるジグミルパーオキサイドとともに滴下ロートに入れた。一方、温度計、攪拌器、流下式コンデンサーおよび窒素導入管を取り付けたガラス製4つ口フラスコに、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、イソドデセニル無水コハク酸、テレフタル酸、無水1,2,4-ベンゼントリカルボン酸およびアクリル酸を重量比42:11:11:11:8:1に調整して重合開始剤であるジブチル錫オキサイドとともに入れた。これをマントルヒーター中で窒素雰囲気下にて、135℃で攪拌しつつ、滴下ロートよりスチレン等を滴下した後、昇温して230℃で反応させた。得られたポリエステル系樹脂H1の軟化点は150℃、ガラス転移点は62℃、酸価は24.5KOHmg/gであった。

【0037】(ポリエステル系樹脂H2の製造例) 温度計、攪拌器、流下式コンデンサーおよび窒素導入管を取り付けたガラス製4つ口フラスコに、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、イソドデセニル無水コハク酸、テレフタル酸および無水1,2,4-ベンゼントリカルボン酸を重量比73:30:18:25:3に調整して重合開始剤であるジブチル錫オキサイドとともに入れた。これをマントルヒーター中で窒素雰囲気下にて、220℃で攪拌しつつ反応させた。得られたポリエステル系樹脂H2の軟化点は154℃、ガラス転移点は64℃、酸価は20.4KOHmg/gであった。

【0038】なお、軟化点はフローテスター(CFT-500:島津製作所社製)を用い、ダイスの細孔(径1mm、長さ1mm)、加圧20kg/cm²、昇温速度6℃/minの条件下で1cm²の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点とした。ガラス転移点は示差走査熱量計(DSC-200:セイコー電子社製)を用いて、リファレンスをアルミナとし、10mgの試料を昇温速度10℃/minの条件で20~120℃の間で測定し、メイン吸熱ピークのショルダー値をガラス転移点と

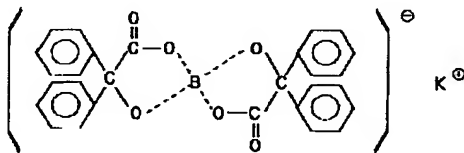
11

した。

【0039】（実施例1）ポリエステル系樹脂L1を50重量部、ポリエステル系樹脂H1を50重量部、ポリエチレンワックス（800P；三井石油化学工業社製；160℃における熔融粘度5400cps；軟化点140℃）1重量部、ポリプロピレンワックス（TS-200；三洋化成工業社製；160℃における熔融粘度120cps；軟化点145℃；酸価3.5KOHmg/g）2重量部、カーボンブラック（モーガルL；キャボット社製；pH2.5；平均1次粒径24nm）8重量部および下記式で示される負荷電制御剤2重量部；

【0040】

【化3】



【0041】をヘンシェルミキサーで充分混合し、二軸押出混練機で熔融混練後、冷却しその後、ハンマーミルで粗粉碎しジェット粉砕機で微粉碎した後、分級して体積平均粒径7.5μmのトナー粒子を得た。

【0042】このトナー粒子にBET比表面積140m²/gの疎水性シリカ微粒子（H2000；ヘキスト社製）0.4重量%およびBET比表面積110m²/gの疎水性二酸化チタン微粒子（STT30A；チタン工業社製）0.2重量%を加えて混合しトナーを得た。

【0043】（実施例2）実施例1において、ポリエステル系樹脂L1の添加量を40重量部、ポリエステル系樹脂H1の添加量を60重量部に変更すること以外は同様にしてトナーを得た。

【0044】（実施例3）実施例1において、ポリエステル系樹脂L1の添加量を30重量部、ポリエステル系樹脂H1の添加量を70重量部に変更すること以外は同様にしてトナーを得た。

【0045】（比較例1）実施例1において、ポリエス

12

テル系樹脂L1に代えてポリエステル系樹脂L2を65重量部使用し、ポリエステル系樹脂H1に代えてポリエステル系樹脂H2を35重量部使用すること以外は同様にしてトナーを得た。

【0046】（比較例2）実施例2において、負荷電制御剤を含鉄アゾ系染料T77（保土谷化学工業社製）に変更すること以外は同様にしてトナーを得た。

【0047】（比較例3）実施例2において、負荷電制御剤をカリックスアレン化合物E89（オリエント化学工業社製）に変更すること以外は同様にしてトナーを得た。

【0048】（比較例4）実施例2において、負荷電制御剤を含フッ素第4級アンモニウム塩VP434（ヘキスト社製）に変更すること以外は同様にしてトナーを得た。

【0049】（比較例5）実施例2において、負荷電制御剤をテルペンジフェノール化合物YP90（安原ケミカル社製）に変更すること以外は同様にしてトナーを得た。

【0050】実施例1～3および比較例1のトナー粒子について、フローテスター（CFT-500；島津製作所社製）を用いてダイスの細孔（径1mm長さ1mm）、加圧10kg/cm²、昇温速度3℃/minの条件下で1cm²の試料を熔融流出させたときの熔融粘度曲線を求めた。結果を図1～図4に示した。また、比較例2～6のトナーについては実施例2のトナーと同様の熔融粘度曲線を示した。得られた熔融粘度曲線から流出開始温度T₁、変曲点温度T₂、流出終了温度T₃、変曲点温度より低い温度領域における平均粘度勾配Δη₁、変曲点温度より高い温度領域における平均粘度勾配Δη₂、変曲点温度における熔融粘度η₂、および流出終了温度における熔融粘度η₃を求め表1に示した。なお、比較例1のトナーについては変曲点が存在しないため熔融粘度曲線全体の平均粘度勾配を表1に示した。

【0051】

【表1】

	T ₁ (℃)	T ₂ (℃)	T ₃ (℃)	平均粘度勾配 Δη ₁	平均粘度勾配 Δη ₂	η ₂ (ポイズ)	η ₃ (ポイズ)
実施例1	102	130	140	4.57×10 ⁻²	1.09×10 ⁻²	9.824×10 ⁴	7.640×10 ⁴
実施例2	103	132	144	5.13×10 ⁻²	1.12×10 ⁻²	1.094×10 ⁵	8.023×10 ⁴
実施例3	109	146	160	4.20×10 ⁻²	4.78×10 ⁻³	1.604×10 ⁵	1.375×10 ⁵
比較例1	99	—	128	6.58×10 ⁻²	—	—	5.470×10 ⁴

【0052】得られた各トナーとデジタル複写機（Di30；ミノルタ社製）用のキャリアとを重量比でトナー：キャリア＝5：95となるように混合して現像剤を

調整して以下の評価を行い、結果を表2に示した。

【0053】（画像黒さ）Di30を用いて、トナー付着量1.0mg/cm²の黒ベタ画像（2×2cm）を

13

形成し、得られた画像を目視によって確認し、優れた黒さを有しているものを○、用紙を透光させるとムラが感じられるものの実用上問題のないものを△、用紙を透光させなくても薄く感じられるものを×として評価した。

【0054】（耐オフセット性）定着器の設定温度を可変に改造したデジタル複写機Di30を用いて、定着温度を順次変更しながら画像濃度（ID）＝1.4のベタ画像（2×5cm）を形成し、得られた画像を目視によって確認して、低温オフセットおよび高温オフセットが発生した時の温度を調べ、低温オフセットについては低温オフセット発生温度が135℃未満のものを○、135℃以上145℃未満のものを△、145℃以上のものを×として評価した。また高温オフセットについては高温オフセット発生温度が240℃以上のものを○、230℃以上240℃未満のものを△、230℃未満のものを×として評価した。

【0055】（ドット再現性）定着ローラ温度を180℃に設定したDi30改造機を用いて2×2dot（400dpi）の網点画像を形成した。得られた網点画像を画像解析装置を用い各網点画像の直径を測定し、約80～100個の網点のデータを得て、その最大直径値D

14

maxを求め以下のようにランク付けを行った。Dmaxが185μm未満をランク10、185μm以上187.5μm未満をランク9、187.5μm以上190μm未満をランク8、190μm以上192.5μm未満をランク7、192.5μm以上195μm未満をランク6、195μm以上197.5μm未満をランク5とし、ランク9および10のものを○、ランク7および8のものを△、ランク6以下のものを×として評価した。

【0056】（帯電立ち上がり性）ポリビンに上記各現像剤を入れ、これをボールミル架台により120rpmで回転させて混合し、5分、10分、30分、60分、120分、780分後の各帯電量を測定した（25℃、45%RH環境下）。

【0057】帯電量の最高値に対する5分後の帯電量〔（5分後の帯電量／帯電量最高値）×100〕が90%以上であり非常に立ち上がり性に優れたものを○、80%以上90%未満であり実用上使用可能であるものを△、80%未満であり実用上問題のあるものを×として評価した。

【0058】

【表2】

	画像黒さ	ドット再現性	高温オフセット	低温オフセット	帯電立ち上がり性
実施例1	△	○	△	○	○
実施例2	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	△	○
比較例1	△	△	×	△	○
比較例2	○	○	○	○	×
比較例3	○	○	○	○	×
比較例4	○	○	○	○	×
比較例5	○	○	○	○	×

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、帯電立ち上がり特性に優れた負荷電性トナーを提供することができる。

【0060】また、本発明によれば上記帯電特性に優れ、且つ優れた黒色再現性を有する負荷電性トナーを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1のトナーの溶融粘度曲線を示す図で

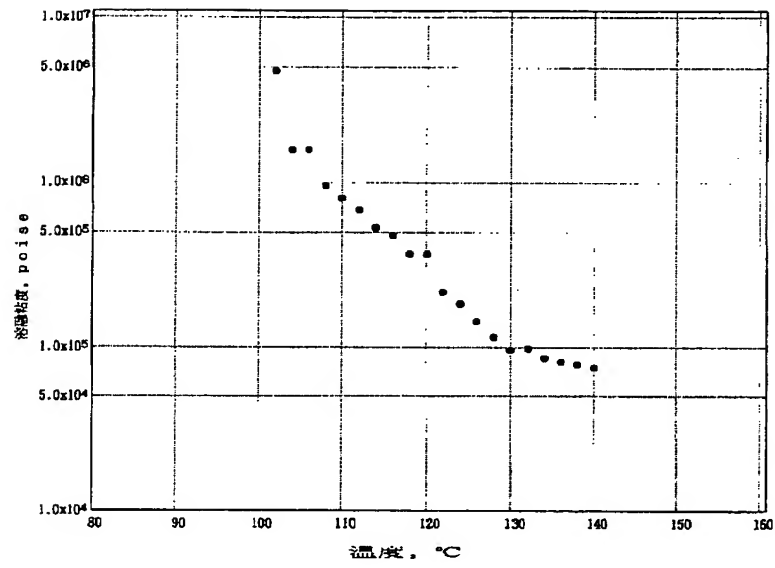
ある。

【図2】 実施例2のトナーの溶融粘度曲線を示す図である。

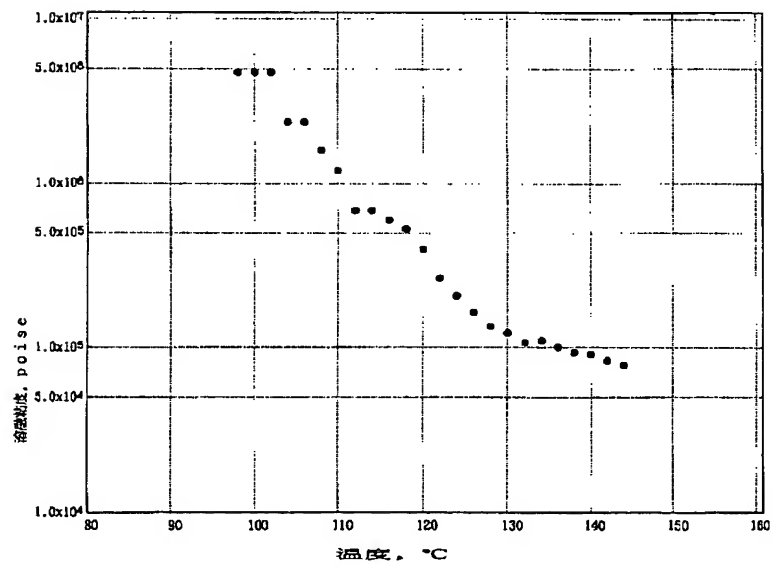
【図3】 実施例3のトナーの溶融粘度曲線を示す図である。

【図4】 比較例1のトナーの溶融粘度曲線を示す図である。

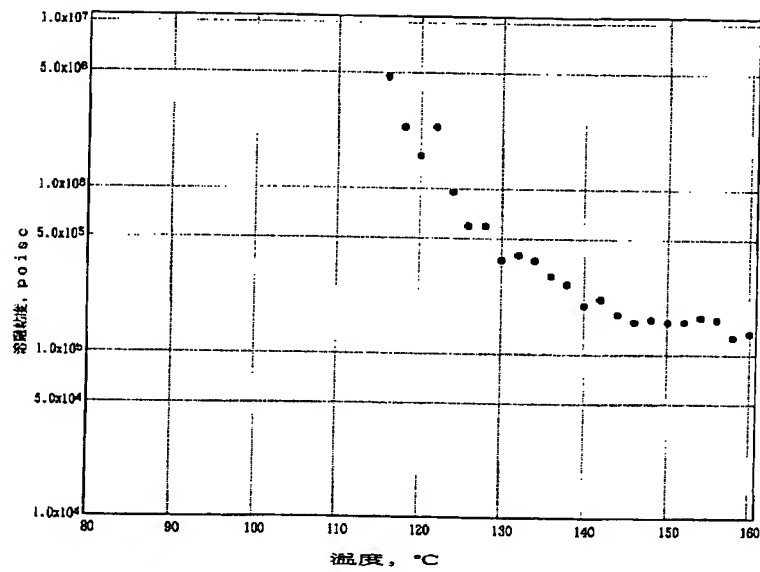
【図 1】



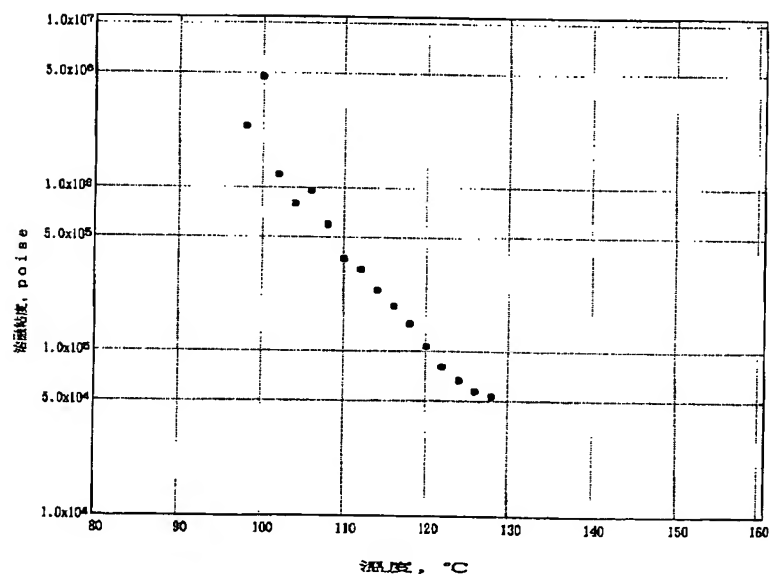
【図 2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 福田 洋幸
 大阪府中央区安土町二丁目3番13号 大阪
 国際ビル ミノルタ株式会社内